

51

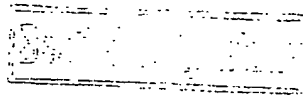
Int. Cl. 2:

C 07 C 43-10

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 43-11

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 34 057 A1

11

# Offenlegungsschrift 24 34 057

21

Aktenzeichen: P 24 34 057.6

22

Anmeldetag: 16. 7. 74

43

Offenlegungstag: 29. 1. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Glykoldimethyläthern

71

Anmelder: Hoechst AG, 6230 Frankfurt

72

Erfinder: Arpe, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 6239 Fischbach

DT 24 34 057 A1

Aktenzeichen: HOE 74/F 198 - Dr. MA/z

Datum: 15. Juli 1974

Verfahren zur Herstellung von Glykoldimethyläthern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Glykoldimethyläthern der allgemeinen Formel  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ , mit  $n = 1$  bis 8, ausgehend von den entsprechenden Glykolmonomethyläthern  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ . Dabei werden die Formale  $\text{[CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{]}_2\text{CH}_2$  der Glykolmonomethyläther einer hydrogenolytischen Spaltung unterworfen. Die Glykoldimethyläther sind wertvolle Lösemittel oder werden als Extraktions-, Absorptions- oder Gasreinigungsmittel z.B. bei der Entfernung von sauren Bestandteilen wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  aus Raffinerie- oder Erdgasen eingesetzt. Die Dimethyläther werden hierbei entweder einzeln oder als Gemische eingesetzt. So hat z.B. ein für die Gasreinigung viel verwendetes Produkt eine Zusammensetzung entsprechend der obengenannten allgemeinen Formel, in der  $n$  überwiegend zwischen 4 und 7 liegt.

Für eine wirtschaftliche technische Darstellung der Dimethyläther der Glykole eignen sich die entsprechenden Monomethyläther besonders, da sie in sehr günstiger Weise aus den Großchemikalien Äthylenoxid und Methanol zugänglich sind.

Es sind nun einige Verfahren bekannt, die Monomethyläther der Glykole in ihre Dimethyläther zu überführen. So wird nach DT-PS 1.295.833 und nach US-PS 3.591.641 der Monomethyläther zunächst mit Natriummetall in das Natriumglykolat unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung umgesetzt und dieses mit Methylhalogeniden, bevorzugt Methylchlorid, unter Abscheidung von Natriumhalogenid in den Dimethyläther überführt. Dieses Verfahren hat wie einige

509885/1271

ähnliche Ausführungsformen den wirtschaftlichen Nachteil des vollständigen Chlor- und Natriumverlustes und einer hohen Abwasserbelastung.

Ein weiteres Verfahren verwendet Dimethylsulfat für die Umsetzung des Natriumglykolats des Monomethyläthers. Auch in diesem Falle führen anorganische Nebenprodukte zu einer wesentlichen Abwasserbelastung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zur Herstellung von Glykoldimethyläthern der allgemeinen Formel  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$  mit  $n = 1$  bis 8, aus den Formalen der entsprechenden Glykolmonomethyläther, dadurch gekennzeichnet, daß die Formale mit Wasserstoff von 30 bis 300 bar Druck bei 50 bis 250°C an Katalysatoren umgesetzt werden, die aus Oxidgemischen des Siliciums und des Aluminiums und/oder der Seltenen Erden bestehen und die zusätzlich die Metalle Nickel, Kobalt oder Kupfer enthalten.

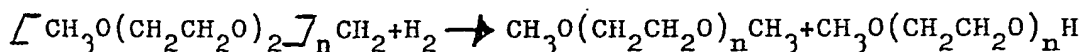
Die Formale der Glykolmonomethyläther sind durch Umsetzung mit Formaldehyd-liefernden Substanzen wie Paraformaldehyd oder Trioxan, z.B. nach DT-AS 1.293.143, leicht herstellbar. Sie können aber auch besonders wirtschaftlich aus wässrigen Formaldehydlösungen hergestellt werden, wie in dem deutschen Patent (Patentanmeldung P 24 05 633.5) beschrieben.

Die Gesamtreaktion wird daher durch die Gleichungen I und II charakterisiert:

I (Formal-Bildung):

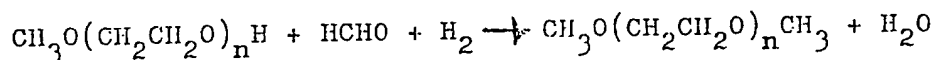


II (Formal-Hydrogenolyse):



Da nach Gleichung II ein Mol Formal durch  $\text{H}_2$  in ein Mol Glykoldimethyläther und ein Mol Glykolmonomethyläther, d.h. der Aus-

gangssubstanz für die Reaktion nach Gleichung I, aufgespalten wird, resultiert folgende Summengleichung III:



An der Gleichung III wird der wirtschaftliche Vorteil dieses Herstellungsverfahrens gegenüber den bisher ausgeübten besonders deutlich. Als einziges Nebenprodukt bildet sich nur Wasser.

Werden zur Bildung der Formale nach Gleichung I Gemische der Glykolmonoäther eingesetzt, so ist zu berücksichtigen, daß sich nicht nur symmetrische Formale bilden, sondern auch unsymmetrische der allgemeinen Formel  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$ , in der n und m ungleich sind. Auch diese unsymmetrischen Formale lassen sich nach Gleichung II hydrogenolysieren.

Die Hydrogenolyse von Acetalen, d.h. die Aufspaltung von Acetalen durch molekularen Wasserstoff oder durch Wasserstoff-liefernde metallorganische Reduktionsmittel ist im Prinzip eine lange bekannte Reaktion.

Jedoch zeigen die Beispiele in Monographien, wie z.B. R.L. Augustine, Catalytic Hydrogenation, New York, 1965; M. Freifelder, Practical Catalytic Hydrogenation, New York, 1971; F. Zymalkowski, Katalytische Hydrierungen, Stuttgart, 1965 oder auch etwa in DT-PS 888.999, DT-PS 911.849, daß in der Regel Formale verwendet werden, die aus aromatischen Aldehyden oder aus aliphatischen Aldehyden mit mindestens 3 Kohlenstoff-Atomen durch Umsetzung mit Alkoholen hergestellt wurden.

Es war daher überraschend, daß auch Acetale aus der Reaktion von Alkoholen mit Formaldehyd, d.h. Formale, in die Hydrogenolyse mit Erfolg eingesetzt werden können, da nach R.L. Augustine, s.o. und anderen Autoren die Bildung eines Äthers bei der Hydrogenolyse über einen primär entstehenden Vinyläther verlaufen sollte, der sich nur aus einem Acetal eines Aldehyds mit zumindest 2 Kohlenstoff-Atomen bilden kann.

Allerdings sind die erreichbaren Selektivitäten an Dimethylglykoläthern auch unbefriedigend, wenn man die für die zuvorgenannte Hydrogenolyse bisher verwendeten Nickelkatalysatoren einsetzt (siehe Vergleichsbeispiele).

Die Hydrieraktivität solcher in der Regel basisch aktivierten Nickelkatalysatoren, wie z.B. im Raney-Nickel durch  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oder in handelsüblichen anderen Nickelkatalysatoren durch Mangan-, Magnesium-, Aluminium- oder Chromoxide, ist so groß, daß beide C-O-Bindungen des Formals hydrogenolytisch reagieren. Es kommt dann zur vollständigen Spaltung des Formals unter Bildung des in die Formalherstellung eingesetzten Monomethyläthers und kleinerer Spaltprodukte. Versucht man nun durch Zusatz von Mineral- oder Carbonsäuren die Aktivität des basisch modifizierten Nickelkatalysators herabzusetzen, um ihn selektiver zu machen, so beobachtet man die Bildung von Dimethylglykoläthern, allerdings mit kleiner und daher wirtschaftlich nicht befriedigender Selektivität. Weiterhin führt die Anwesenheit von Mineral- oder Carbonsäuren im Reaktionsmilieu zur Bildung löslicher Nicksalze, die eine Herabsetzung der Katalysatorlebensdauer zur Folge hat.

Es war überraschend, im erfindungsgemäßen Katalysator eine solche gezielte Aktivitätsminderung durch die Verwendung eines speziellen sauren Trägers zu erreichen, daß die Hydrogenolyse der Formale von Glykolmonomethyläthern mit optimaler Selektivität und Aktivität und damit sehr wirtschaftlich durchzuführen ist.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators lassen sich prinzipiell zumindest drei Methoden anführen:

Die ersten zwei sind dadurch charakterisiert, daß zunächst das Oxidgemisch des Siliciums mit Aluminium und/oder den Seltenen Erden hergestellt wird und dann erst eine Imprägnierung des so erhaltenen Trägers mit den Metallen Nickel, Kobalt oder Kupfer erfolgt.

Die dritte Methode liefert dagegen in einem Schritt die erfindungsgemäße Kombination der Elemente, allerdings noch in einer

Vorstufe ihrer endgültigen aktiven Form als Oxide einerseits und Metalle andererseits.

Nach der ersten Methode wird zunächst ein  $\text{SiO}_2$ -Träger - in der Form von Kieselgur oder Silicagel - mit einem Gehalt von 1 bis 20 Gew.%, bezogen auf den Träger, an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder Seltenerd-oxiden hergestellt. Seltene Erden (Lanthaniden) sind die Elemente der Ordnungszahl 58-71, d.h. Cer bis Lutetium einschließlich.

Die praktische Durchführung der Imprägnierung des  $\text{SiO}_2$ -Trägers kann in üblicher Weise vorgenommen werden, wie z.B. mit wässrigen Lösungen von anorganischen oder organischen Salzen des Aluminiums und/oder der Seltenen Erden.

Die Seltenerdoxide können dabei einzeln, wie beispielsweise Cer-oxid oder auch als Gemische, wie sie als Didymiumoxide mit einer beispielhaften Zusammensetzung von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und kleinen Mengen Samarium, Gadolinium, Ytterbium u.a. handelsüblich sind, verwendet werden.

Daran schließt sich dann eine Überführung der Salze in bekannter Weise, z.B. mit wässrigem Ammoniak, in die Oxide oder Oxidhydrate an.

Bei der zweiten Methode der Herstellung der Oxidgemische werden  $\text{SiO}_2$  und die Hydroxide, bzw. Oxidhydrate des Aluminiums und/oder der Seltenen Erden gemeinsam gefällt. Dazu werden beispielsweise wässrige Lösungen von Aluminiumnitrat oder von Seltenerdchloriden zu wässrigen alkalischen Lösungen von Alkalisilikat, z.B. in der Form von Wasserglas, gegeben und der pH-Wert auf etwa 7 bis 8 eingestellt, und zwar mit Alkalihydroxiden oder -carbonaten, wenn die Lösung sauer ist, bzw. mit Säuren wie Salpetersäure oder Salzsäure, wenn die Lösung basisch ist. Das Gewichtsverhältnis von Aluminium oder den Seltenen Erden zu Silicium ist nicht kritisch. Es beträgt im allgemeinen 3 bis 50 Gew.% gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Di}_2\text{O}_3$ , auf das Gesamtgewicht der Summe aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  bzw. aus  $\text{Di}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  bezogen. Diese Werte begrenzen jedoch nicht den anwendbaren Mischungsbereich.

Zur Erzielung eines besonders aktiven und selektiven Katalysators der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hat es sich für die Trägerherstellung nach Methode 1 (fertiger  $\text{SiO}_2$ -Träger) oder Methode 2 (gemeinsame Fällung) als vorteilhaft erwiesen, nach Überführung der bezeichneten Salze der Metalle in die Hydroxide bzw. Oxidhydrate eine Calcinierung des Trägers in einem bestimmten Temperaturbereich vorzunehmen.

Die Calcinierung der Oxidmischung kann durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 150 und 850°C, bevorzugt zwischen 500 und 700°C erfolgen. Die Dauer der Calcinierung ist nicht kritisch. Sie kann zwischen 1 und 30 Stunden liegen. Zweckmäßig liegt sie zwischen 3 und 20 Stunden. Nach dieser Vorbehandlung können die Oxide noch teilweise nebeneinander vorliegen, sie können aber auch zu silikatähnlichen Strukturen oder vollständig zu Silikaten mit sauren Eigenschaften reagiert haben.

Zur Herstellung des Hydrogenolyse-Katalysators wird auf den zuvor beschriebenen Träger Nickel, Kobalt oder Kupfer nach üblichen Methoden aufgebracht. Die Metalle werden aus ihren Verbindungen wie z.B. den Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Nitraten, Acetaten, Oxalaten oder auch anderen organischen Verbindungen oder Komplexen durch Reduktion mit reduzierend wirkenden Gasen, wie z.B.  $\text{H}_2$  oder CO oder Dämpfen, wie Methanol oder Äthanol, in fein verteilter Form auf dem Träger gebildet.

Der Träger wird dazu mit einer Lösung der obengenannten Nickel-, Kobalt- oder Kupferverbindungen, wie beispielsweise einer wäßrigen Lösung der Nitrate, imprägniert und reduziert. Man kann auch vor der Reduktion durch Hineingeben des imprägnierten Trägermaterials in wäßrige Alkalilauge oder in wäßrige  $\text{NH}_3$ -Lösung zunächst die Verbindungen in die Hydroxide umwandeln. Nach Auswaschen von Fremdionen werden die Hydroxide in ähnlicher Weise wie oben beschrieben zu den Metallen reduziert. Die Reduktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 200 und 600°C, vorzugsweise zwischen 300 und 500°C.

Die Konzentration des Nickels, Kobalts oder Kupfers auf dem

Träger kann in weiten Grenzen schwanken. Konzentrationen zwischen 1 und 30 Gew.%, bezogen auf den Träger, führen zu einer sehr guten Aktivität. Jedoch kann man auch bei Konzentrationen oberhalb 30 Gew.% mit Erfolg arbeiten.

Die dritte Methode der Katalysatorherstellung besteht nun darin, daß man durch eine einzige Fällung die erfindungsgemäße Kombination der Elemente - primär allerdings noch nicht in ihrer katalytisch wirksamen Form - herstellt.

Dazu kann man beispielsweise wie folgt vorgehen:

Zusammen mit den wasserlöslichen Salzen des Aluminiums und/oder der Seltenen Erdmetalle werden die oben angeführten Salze der "Hydrierkomponente", d.h. Nickel, Kobalt oder Kupfer in die Alkalisilikatlösung unter gutem Rühren hineingegeben. Der pH-Wert kann dann in entsprechender Weise wie zuvor beschrieben auf etwa 7 bis 8 eingestellt werden.

Für einen so hergestellten "Fällungskatalysator" sind die Konzentrationsverhältnisse von Nickel, Kobalt und Kupfer, auf das Gesamtgewicht an Oxiden des Siliciums, des Aluminiums und/oder der Seltenen Erden bezogen, wieder wenig kritisch. Gegenüber den beiden ersten Methoden der Katalysator-Herstellung kann jedoch die "Hydrierkomponente" in erheblich höherer Konzentration vorliegen. Man kann durchaus einen Konzentrationsbereich von 10 bis 80 Gew.% verwenden, zweckmäßig einen Bereich zwischen 40 und 70 Gew.%.

Im Gegensatz zum "Imprägnierkatalysator" (nach Methode 1 oder 2) nimmt man die Calcinierung der Oxide des Siliciums, des Aluminiums und/oder der Seltenen Erden erst nach Reduktion der Metallhydroxide vor, um eine mögliche Silikat- oder Spinellbildung zu verhindern. Das heißt, man reduziert mit reduzierend wirkenden Gasen oder auch mit gelösten Reduktionsmitteln wie Hydrazinhydrat, trocknet und calciniert bei Temperaturen zwischen 150 und 850°C, bevorzugt zwischen 500 und 700°C, für eine Zeit zwischen 1 und 30, zweckmäßig 3 und 20 Stunden.



Die Hydrogenolyse erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen von 50 bis 250°C und einem Wasserstoffdruck von 30 bis 300 bar. Aber auch außerhalb dieser Grenzen ist im allgemeinen noch mit zufriedenstellenden Aktivitäten und Selektivitäten zu rechnen.

Zur hydrierenden Spaltung werden die Formale der Monomethyläther des Mono-, Di- usw. bis hin zum Octa-Äthylenglykol oder beliebiger Gemische dieser Einsatzmaterialien in Druckapparaturen mit Wasserstoff umgesetzt. Dabei kann man diskontinuierlich arbeiten, z.B. in einem Autoklaven mit feinverteiltem bewegten Katalysator. Man kann aber auch in Druckreaktoren kontinuierlich, in der Dampf- bzw. Rieselphase, an einem - in der Regel fest-angeordneten - Katalysator hydrierend spalten. Aber auch andere bekannte Ausführungsformen einer solchen Hydrierung mit heterogenem Katalysator sind durchaus geeignet. Die Formale können in reiner unverdünnter Form eingesetzt werden, sie können aber auch mit einem Lösungsmittel, z.B. Alkoholen - wie Methanol - oder Äthern, oder auch mit den Reaktionsprodukten - d.h. Mono- bzw. Dimethyläther des entsprechenden Glykols (vgl. Reaktionsgleichung II) - verdünnt in die Reaktion eingesetzt werden.

Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff im Autoklaven oder nach dem Durchlaufen des Reaktors werden die Reaktionsprodukte nach Entspannen auf Normaldruck destillativ getrennt.

Wenn ohne Lösungsmittel bzw. mit den Reaktionsprodukten als Lösungsmittel gearbeitet wird, gestaltet sich die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches besonders einfach. Die Glykoldimethyläther sind in allen Fällen bei Einsatz einheitlicher Formale die am niedrigsten siedenden Produkte, die z.B. durch eine Dünnschichtverdampfung abgetrennt werden. Nicht umgesetzte Formale und die Glykolmonomethyläther werden wieder der Umsetzung mit einer Formaldehyd-liefernden Lösung oder Substanz zugeführt.

Beim Einsatz von Gemischen der Formale verschiedener Glykolmonomethyläther kann es zweckmäßig sein, nach der Hydrogenolyse zunächst die Monomethyläther wieder in die Formale zu überführen,

und dann erst die Dimethyläther von den hochsiedenden Formalen destillativ in reinerer Form abzutrennen. Durch diese Methode werden die sich möglicherweise überschneidenden Siedebereiche von Mono- und Dimethyläthern weiter auseinandergezogen.

Damit sind durch das erfindungsgemäße Verfahren, ausgehend von leicht zugänglichen Monoäthern der Glykole, die Diäther in wirtschaftlicher und einfacher Weise zugänglich geworden.

Die in den folgenden Beispielen verwendeten Maßgrößen für die eingesetzten Formalen und die daraus entstandenen Mono- und Dimethyläther sind wie folgt definiert:

Der Umsatz eines Formalen ist der prozentuale molare Anteil des umgesetzten Formalen, bezogen auf das eingesetzte Formal.

Die Selektivität des Mono- bzw. des Dimethyläthers ist sein prozentualer molarer Anteil, bezogen auf das umgesetzte Formal. Aufgrund der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung II kann im optimalen Fall die Selektivität sowohl an Mono- wie an Dimethyläthern je 100 Mol-% betragen. Bei einer unselektiven Spaltung des Formalen zu überstöchiometrischen Mengen Monomethyläther kann die Selektivität an Monomethyläther daher größer als 100 % werden. Die Ausbeute an Dimethyläther ist sein prozentualer molarer Anteil, bezogen auf das eingesetzte Formal.

BeispieleVergleichsbeispiel 1:

200 g des Formals des Glykolmonomethyläthers -  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$  - werden in einem 1 l-Magnethubautoklaven in Gegenwart von 10 g eines handelsüblichen Nickelkatalysators mit 55 Gew.% Nickel auf einem  $\text{SiO}_2$ -Träger, der mit Magnesiumoxid aktiviert ist und in Gegenwart von 10 g Essigsäure bei  $145^\circ\text{C}$  und 100 bar Anfangsdruck (Anfangsdruck ist der  $\text{H}_2$ -Druck bei ca. 15 bis  $25^\circ\text{C}$ ) mit Wasserstoff umgesetzt. Nach dreistündiger Reaktionszeit wird die Rührung unterbrochen und der Autoklav abgekühlt. Das grün gefärbte Reaktionsprodukt wird durch Filtrieren vom Katalysator befreit und gaschromatographisch analysiert. Bei einem Umsatz des Formals von 64 Mol-% betragen die Selektivitäten zu Monomethyläther 66 Mol-% und zu Dimethyläther 60 Mol-%.

Wird statt des Ni-MgO- $\text{SiO}_2$ -Katalysators Raney-Nickel mit seiner bekannten Aktivierung durch Aluminiumhydroxid in der gleichen Konzentration zusammen mit Essigsäure eingesetzt, so findet bei 100 bar  $\text{H}_2$ -Anfangsdruck bis  $160^\circ\text{C}$  keinerlei Wasserstoffaufnahme, d.h. auch keine Hydrogenolyse des Formals des Glykolmonomethyläthers statt.

Vergleichsbeispiel 2:

Werden unter sonst identischen Bedingungen wie im Vergleichsbeispiel 1 zum Ni-MgO- $\text{SiO}_2$ -Katalysator statt 10 g Essigsäure 10 g Phosphorsäure zugefügt, so ist nach 3 Stunden Reaktionsdauer bei max.  $152^\circ\text{C}$  ein Formal-Umsatz von 95 Mol-% zu erreichen. Die Selektivitäten zum Dimethyl- und zum Monomethyläther betragen 69 bzw. 127 Mol-%, d.h. die über die Theorie hinausgehende Selektivität zum Monoäther weist auf die weitergehende unselektive Hydrogenolyse des Diäthers hin.

Beispiel 1:

Es werden 11,32 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 52 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und damit 150 ml  $\pm 58,1$  g eines Silicagels der Korngröße 0,5 bis 1,5 mm und der Oberfläche von  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  imprägniert. Nach dem Trocknen bei  $140^\circ\text{C}$  und ca. 270 mbar wird das imprägnierte  $\text{SiO}_2$  in eine Lösung von 22 ml 25 prozentiger wäßriger  $\text{NH}_3$ -Lösung und 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  eingerührt, abfiltriert und mit Wasser chlorionenfrei gewaschen. Danach wird das mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  imprägnierte  $\text{SiO}_2$  wieder bei  $140^\circ\text{C}$  und ca. 270 mbar getrocknet und anschließend 15 Stunden bei  $600^\circ\text{C}$  calciniert.

45 ml dieses  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Trägers werden mit einer Lösung von 17,93 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  imprägniert, auf dem Dampfbad vorgetrocknet, bei  $140^\circ\text{C}$  und 270 mbar nachgetrocknet und mit Wasserstoff 2 Stunden bei  $250^\circ\text{C}$  und 2 Stunden bei  $400^\circ\text{C}$  reduziert.

14,2 g des so erhaltenen  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Katalysators werden unter Luftausschluß mit wenig Formal des Methylglykols angefeuchtet und fein verrieben. Dann gibt man den Katalysator zusammen mit 200 g des Formals des Methylglykols -  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$  - in einen 1 l Magnethubautoklaven und hydriert bei 100 bar  $\text{H}_2$ -Anfangsdruck 3 Stunden bei einer maximalen Temperatur von  $155^\circ\text{C}$ . Danach ist die theoretisch zu erwartende Wasserstoffaufnahme beendet. Nach Entspannen und nach Abfiltrieren des Katalysators, der erneut in eine Hydrogenolyse eingesetzt werden kann, erhält man ein farbloses, klares Reaktionsprodukt. Das Formal hat sich quantitativ zum Dimethyläther und Monomethyläther mit jeweils praktisch 100 prozentiger Selektivität umgesetzt, d.h. die Ausbeute an Dimethylglykol beträgt nahezu 100 Mol-%. Das Dimethylglykol mit dem Siedepunkt  $\text{Kp}_{760}: 82-83^\circ\text{C}$  kann in einer einfachen Destillationsapparatur von Monomethylglykol  $\text{Kp}_{760}: 137-138^\circ\text{C}$  abgetrennt werden. Der Monoäther wird erneut der Formalherstellung zugeführt.

Beispiel 2:

1500 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 370 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  werden in 900 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und innerhalb von 2 Stunden in eine auf 70 bis 90°C erwärmte Lösung von 500 g Natronwasserglas (etwa 25 bis 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) und 600 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 1700 ml  $\text{H}_2\text{O}$  unter Rühren hineingegeben. Der pH-Wert der Reaktionsmischung beträgt etwa 7. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser nitrationsfrei gewaschen. Nach Trocknen bei 140°C und etwa 300 mbar wird dieser Vorkatalysator 9 Stunden bei 400°C mit Wasserstoff reduziert und anschließend unter einem leichten Wasserstoffstrom weitere 9 Stunden bei 600°C calciniert.

Dieser  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Katalysator wird unter Stickstoff mit wenig Formal des Monomethylglykols angefeuchtet und fein verrieben. Er wird zusammen mit 15 kg des Formals des Monomethylglykols, d.h.  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$ , in einem 25 l-Magnethubautoklaven bei 100 bar  $\text{H}_2$ -Anfangsdruck und einer maximalen Temperatur von 160°C hydriert. Nach mehrfachem Ergänzen des verbrauchten Wasserstoffs wird dann die hydrierte Lösung dem Autoklaven entnommen und destillativ aufgearbeitet. Der Umsatz des Formals ist praktisch vollständig. Es werden 7,34 kg Dimethylglykol, entsprechend einer Ausbeute von 89,2 Mol-% erhalten.

Beispiel 3:

Analog Beispiel 1 wird ein  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Träger hergestellt und 62 g mit einer Lösung von 23,5 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 48 ml  $\text{H}_2\text{O}$  imprägniert. Nach dem Trocknen und Reduzieren mit  $\text{H}_2$  werden 14,4 g zusammen mit 200 g  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$  in einem 1 l-Magnethubautoklaven bei maximal 180°C und 110 bar  $\text{H}_2$  3 Stunden zur Reaktion gebracht. Bei einem Umsatz von 43,1 Mol-% betragen die Selektivitäten zu Dimethyläther und Monomethyläther 95 bzw. 91 Mol-%. Nach Abdestillieren des Dimethylglykols wird das Gemisch aus Methylglykol und unverändertem Formal des Methylglykols ohne destillative Auftrennung zurück in die Umsetzung mit Formaldehyd zum Formal gegeben.

Beispiel 4:

Anstelle der Imprägnierung eines Silicagels mit einem Aluminiumsalz werden sonst analog Beispiel 1 100 ml  $\text{SiO}_2$  ( $160 \text{ m}^2/\text{g}$  Oberfläche,  $0,8 \text{ ml/g}$  Porenvolumen) mit einer Lösung von  $5,25 \text{ g}$   $\text{Di}_2\text{O}_3$  (Produkt der Pechiney - St. Gobain, bestehend aus einem Gemisch der Oxide von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und kleinen Mengen an Samarium, Gadolinium, Ytterbium u.a.) in  $38 \text{ ml}$  Eisessig imprägniert, getrocknet und 15 Stunden bei  $600^\circ\text{C}$  calciniert.

Dieser  $\text{Di}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Träger wird mit einer wäßrigen Lösung von  $30,6 \text{ g}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  imprägniert, getrocknet und mit Wasserstoff reduziert.

$15,5 \text{ g}$  des  $\text{Co-Di}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Katalysators werden in  $0,805 \text{ Mol}$  Formal des Methylidiglykols -  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$  - fein verrieben und in einem 1 l-Magnethubautoklaven mit  $\text{H}_2$  von  $100 \text{ bar}$  Anfangsdruck bei maximaler Reaktionstemperatur von  $158^\circ\text{C}$  hydrogenolysiert. Nach 3 Stunden ist die Wasserstoffaufnahme beendet. Bei einem Umsatz des Formals von  $76 \text{ Mol-\%}$  betragen die Selektivitäten zum Monomethyl- und zum Dimethyläther  $89$  bzw.  $92 \text{ Mol-\%}$ .

Beispiel 5:

$100 \text{ ml}$  eines handelsüblichen Aluminiumsilikat-Trägers mit einem Gehalt von  $13 \text{ Gew.\%}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $95 \text{ m}^2/\text{g}$  Oberfläche,  $0,47 \text{ ml/g}$  Porenvolumen) werden mit einer Lösung von  $30,6 \text{ g}$   $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in  $20 \text{ ml}$   $\text{H}_2\text{O}$  imprägniert, getrocknet und mit Wasserstoff 2 Stunden bei  $250^\circ\text{C}$  und 2 Stunden bei  $400^\circ\text{C}$  reduziert.

$200 \text{ g}$  Formal des Methyltriglykols -  $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3]_2\text{CH}_2$  - werden mit  $14,4 \text{ g}$  des zuvor hergestellten  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Katalysators in einem 1 l-Magnethubautoklaven mit einem Anfangsdruck von  $100 \text{ bar}$  Wasserstoff bei einer Temperatur von  $155$  bis  $160^\circ\text{C}$  5 Stunden hydriert. Nach Abkühlen und Abfiltrieren des Katalysators lassen sich destillativ  $97 \text{ g}$  Dimethyltriglykol -  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$  - entsprechend  $91 \text{ Mol-\%}$  Ausbeute isolieren.

Beispiel 6:

600 g eines Gemisches von Formalen der folgenden Äthylenglykolmonomethyläther:

Triäthylenglykolmonomethyläther		9,0 Gew.%
Tetra	" "	24,2 Gew.%
Penta	" "	28,8 Gew.%
Hexa	" "	20,8 Gew.%
Hepta	" "	10,8 Gew.%
Octa	" "	4,7 Gew.%
Höhere	" "	1,7 Gew.%

werden zusammen mit 36,5 g des  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Katalysators der Herstellung und der Zusammensetzung wie im Beispiel 4 7 Stunden bei einer maximalen Temperatur von  $158^\circ\text{C}$  und einem  $\text{H}_2$ -Anfangsdruck von 100 bar hydriert. Nach Abkühlen und Abfiltrieren des Katalysators werden aus der einen Hälfte des Reaktionsproduktes die entstandenen Dimethyläther der Glykole bis zu einer Siedetemperatur von  $160^\circ\text{C}$  und 0,6 bis 1 mbar abdestilliert. Es sind 150 g mit einem Anteil von etwa 22 Gew.% an Monomethyläthern zu erhalten. In der zweiten Hälfte des Reaktionsproduktes werden zunächst die in der Hydrogenolyse entstandenen Monomethyläther nach üblichen Methoden in die entsprechenden Formale überführt und dann in einer Destillation bis etwa 160 bis  $170^\circ\text{C}$  und 0,6 bis 1 mbar die Dimethyläther von den höhersiedenden Formalen der Monomethyläther abdestilliert. Auf diese Weise können 138 g eines Dimethyläthergemisches erhalten werden, das frei von Monomethyläthern ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Glykoldimethyläthern der allgemeinen Formel  $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ , mit  $n = 1$  bis 8, aus den Formalen der entsprechenden Glykolmonomethyläther, dadurch gekennzeichnet, daß die Formale mit Wasserstoff bei 30 bis 300 bar und 50 bis 250°C an Katalysatoren umgesetzt werden, die aus Oxidgemischen des Siliciums und des Aluminiums und/oder der Seltenen Erden bestehen und die zusätzlich die Metalle Nickel, Kobalt oder Kupfer enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator durch Füllen der Hydroxide oder Oxidhydrate sämtlicher Komponenten aus wäßrigen Salzlösungen bei einem pH-Wert von etwa 7 bis 8, anschließendes Reduzieren mit Wasserstoff bei 200 bis 600°C, vorzugsweise 300 bis 500°C, sowie nachfolgend durch Calcinieren bei 500 bis 700°C für 3 bis 20 Stunden hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einsatz von Gemischen der Formale verschiedener Glykolmonomethyläther in die Hydrogenolyse vor dem destillativen Abtrennen der Dimethyläther zunächst die Monomethyläther nach bekannten Methoden zu den entsprechenden Formalen umgesetzt werden.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**